

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090482 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 101/14, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005312
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 16 日 (16.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-080537 2004 年 3 月 19 日 (19.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊東 秀俊 (ITO, Hidetoshi). 荒木 紀歳 (ARAKI, Noritoshi).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 8 号虎ノ門琴平タワー 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: STIMULATION-RESPONSIVE HYDROGEL, PROCESS FOR PRODUCING STIMULATION-RESPONSIVE HYDROGEL AND POLYMER ACTUATOR UTILIZING STIMULATION-RESPONSIVE HYDROGEL

(54) 発明の名称: 刺激応答性ハイドロゲル、刺激応答性ハイドロゲルの製造方法、及び刺激応答性ハイドロゲルを用いた高分子アクチュエータ

(57) Abstract: A stimulation-responsive hydrogel that has a high breaking strength and an excellent stimulation-responsive capability, excelling in stability over time. There is provided a stimulation-responsive hydrogel capable of absorbing water to thereby swell, resulting in gelation, the stimulation-responsive hydrogel having its swelling degree and volume changed by stimulation, wherein a polymer insoluble in water is contained with a phase separation structure.

(57) 要約: 高い破断強度を有し、優れた刺激応答機能を有し、かつ経時的な安定性に優れた刺激応答性高分子ハイドロゲルである。水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により膨潤度や体積が変化する刺激応答性高分子ハイドロゲルにおいて、非水溶性高分子が相分離構造により含有させる。



WO 2005/090482 A1

明細書

刺激応答性ハイドロゲル、刺激応答性ハイドロゲルの製造方法、
及び刺激応答性ハイドロゲルを用いた高分子アクチュエータ

5

技術分野

本発明は、刺激応答性ハイドロゲル、刺激応答性ハイドロゲルの製造方法、及び刺激応答性ハイドロゲルを用いた高分子アクチュエータに関するものである。

10

背景技術

近年、介護支援、危険作業、エンタテインメント等の様々な方面から、各種ロボットの利用が注目されている。

そしてこれらの用途に適用されるロボットは、動物のように多くの関節（可動部）を有し、現在においてはより一層、複雑な動作を可能とすることが求められるようになっている。

ロボットの可動部を駆動するアクチュエータとして、従来から磁気回転モーターが用いられているが、構成材料が金属のためにアクチュエータの重量が大きくなってしまう。ロボットの可動部にアクチュエータを組み込むと、この可動部を動作させる際に、アクチュエータ重量が負荷となるため、重量の大きいアクチュエータを用いると、動作のためには大出力が求められるようになる。一方において大出力のアクチュエータは、必然的に大型化、大重量化しやすいという解決困難な矛盾が生じる。

また、磁気回転モーターを用いる場合、必要な回転数、トルクに調整するための減速器が必要となり、この減速器に用いられる

ギヤは磨耗により徐々に性能低下するという実用上の欠点を有している。

一方、低速回転で高トルクが得られる超音波モーターは減速器が不要であるが、これも金属材料で構成されるため、重量が大きい
5 ため、上述したような問題を有している。

このため、近年においては、軽量であり、かつ柔軟性に富み磨耗による性能低下の問題が回避できる高分子材料によって構成された、いわゆる高分子アクチュエータが注目されている。

この高分子アクチュエータとしては、例えばポリフッ化ビニリ
10 デン等を用いた高分子圧電素子、電子導電性高分子等を用いた導電性高分子アクチュエータ、高分子ゲル等を用いたゲルアクチュエータ等が知られている。

上記のゲルアクチュエータ、特に水膨潤高分子ゲルを用いる高分子ハイドロゲルアクチュエータは、刺激応答性高分子ハイドロ
15 ゲルが周囲の温度、イオン濃度、pHといった環境に応答して体積変化することを利用するものである。その変位量は30～50%と大きく、生体骨格筋に匹敵する性能を発揮する。

しかしながら温度に関しては、加熱、冷却ともに高速で制御することが困難なものである。またイオン濃度を制御するためには、
20 周囲溶液をポンプ等を用いて強制交換する等の作業が必要になり、これに伴い、適用する電解液を蓄えるタンクも必要となることから、小型軽量なシステムに適用するアクチュエータとしては不向きである。

一方、pHについては、周囲溶液の交換で変化させる他、電気
25 化学反応を用いて変化させることも可能である。

すなわち、刺激応答性高分子ハイドロゲルの周囲の溶液を電解

質水溶液とし、水溶液中に配設した電極間に電圧を印加して電極反応による水素イオンや水酸化物イオンの消費、あるいは電極表面の電気二重層形成に伴う濃度勾配を生じせしめ、電極近傍のpHを変化させることが可能である。この現象を利用することにより、pH応答性ハイドロゲルを電気により制御、駆動することができる。この電気制御、電気駆動を利用することにより、電源と制御回路のみで刺激応答性高分子ハイドロゲルの体積変化を高速に制御も可能となる。

ところで刺激応答性高分子ハイドロゲルの膨張／収縮を利用してアクチュエータとする場合、ハイドロゲルは、アクチュエータに掛かる抗力に充分耐え得る強度を有している必要がある。この強度が充分でないと、ハイドロゲル自身が発生する力、あるいは抗力により、圧縮破断、引張破断してしまい、仕事を成すことができないおそれがあるためである。

しかしながら、一般にハイドロゲルは圧縮、引張に対する破断強度が小さい材料である。

これは、ハイドロゲルを構成する高分子に架橋が施されているために分子鎖の運動性が制約され、ハイドロゲル内部で応力分散できないためであると考えられている。

ハイドロゲルの破断強度を向上させるために考えられる方策としては、ハイドロゲルに水溶性単量体を含浸させて架橋、重合させることにより、ゲル内に独立した二つの架橋高分子を形成する方法（例えば、長田 義仁、高分子学会予稿集、51（2002）3280参照。）や、ポリビニルアルコール（PVA）を混合し、加熱処理、あるいは凍結解凍処理を施すことにより、PVA微結晶架橋点によりゲル化する方法（例えば、鈴木 誠、高分

子論文集、46(1989)603参照。)が知られている。

しかし、これらに開示されている技術のいずれにおいても、いわゆる補強剤として水溶性高分子を適用しており、ハイドロゲル中において水和状態で十分な補強効果を得るにはこの補強剤を
5 多量に導入することが必要になる。

このような補強剤の多量導入は、結果として、刺激応答性高分子の含有量が低下することとなり、必然的に刺激応答性についての機能の低下を招来する。

また、上述のようにハイドロゲルを構成する高分子に架橋が施
10 されていると破断強度は低下するため、上記補強剤として用いる高分子は未架橋のものであることが望ましいが、未架橋の水溶性高分子をハイドロゲルに導入すると、経時的にゲル外部へと溶出してしまうという実用上の問題を生じる。

そこで本発明においては、上述した従来の実情を鑑みて、高い
15 破断強度を有し、優れた刺激応答機能を有し、かつ経時的な安定性に優れた刺激応答性高分子ハイドロゲルとこの製造方法、及びこれを用いた高分子アクチュエータを提供することを目的とする。

20 発明の開示

本発明においては、水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により膨潤度や体積が変化する刺激応答性高分子ハイドロゲルであって、非水溶性高分子が相分離構造により含有されている刺激応答性高分子ハイドロゲルを提供する。

25 また、本発明においては、有機溶媒に、非水溶性高分子を溶解した溶液中で、刺激応答性官能基を有する単量体、及び架橋剤を

重合して非水溶性高分子と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルとし、このオルガノゲルに対し、減圧乾燥、加熱乾燥、加熱減圧乾燥のいずれかの処理を施して有機溶媒を除去して乾燥ゲルとし、その後、乾燥ゲルに水を膨潤させてハイドロゲルを得る

5 刺激応答性高分子ハイドロゲルの製造方法を提供する。

また、本発明においては、有機溶媒に非水溶性高分子を溶解した溶液中で、刺激応答性官能基を有する単量体、及び架橋剤を重合して非水溶性高分子と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルとし、このオルガノゲルを、水あるいは水を含む液体混合物中

10 に浸漬してハイドロゲルを得るものとした刺激応答性ハイドロゲルの製造方法を提供する。

また、本発明においては、水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により膨潤度や体積が変化するものであり、非水溶性高分子が相分離構造により含有されている刺激応答性高分子

15 子ハイドロゲルを具備する高分子アクチュエータを提供する。

本発明によれば、刺激応答性高分子ハイドロゲルに、非水溶性高分子を含有させたことにより、極めて優れた破断強度を有する刺激応答性ハイドロゲルが得られた。

また、いわゆる補強剤として非水溶性高分子を適用したことにより、ハイドロゲル中で水和状態とならずに、少量でも高い補強

20 効果が発揮することができ、刺激応答性機能の低下を回避することができた。

また、補強剤として非水溶性高分子を適用したことにより、ハイドロゲルを水中に置いても補強剤が溶出してしまうことを回避

25 できた。また、これにより、溶出抑制のために補強剤の非水溶性高分子に架橋を施す必要がなくなり、架橋点を有さない非水溶

性高分子を補強剤として用いることが可能となり、構造上において、高い破断強度を確実に得ることができた。

さらに、補強剤として用いる非水溶性高分子のガラス転移温度 T_g に関し、刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用温度よりも低く選定することにより、使用状態下において、非水溶性高分子をゴム状態とすることができた。ゴム状態においては、ガラス状態である場合よりも分子鎖の運動性が高いため、応力分散しやすくなり、高い補強効果を得ることが可能となった。

上記のように、非水溶性高分子を含有した刺激応答性高分子ハイドロゲルは、高い破断強度を実現することができるため、これをアクチュエータとして利用した場合において、刺激応答によるゲルの体積変化や、これに伴い発生する力、あるいは抗力によりゲル自身が破断することなく、優れた仕事を成すことが可能となった。

15

発明を実施するための最良の形態

以下において、本発明の刺激応答性ハイドロゲルについて、この製造方法と併せて説明し、さらには本発明の刺激応答性ハイドロゲルをアクチュエータとして利用する場合についても説明するが、本発明は、以下の例に限定されるものではない。

20

本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルは、刺激応答性高分子が水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により膨潤度や体積が変化するものであり、非水溶性高分子が含有されている点に特徴を有している。

25

刺激応答性高分子ハイドロゲルとしては、周囲の温度、イオン濃度、 pH といった環境の変化に応答して膨潤度に変化する、公

知のハイドロゲル材料を用いることができる。

温度に関しては、例えば、刺激応答性高分子ハイドロゲルの周囲に加熱器や冷却器を配置してこれを適宜調節することによって制御することができ、また、イオン濃度に関しては、例えば、
5 刺激応答性ハイドロゲルを所定の容器内に配置し、この容器内に注入した電解液をポンプ等を用いて交換することにより制御することができる。

一方、pHに関しては、上記のように、刺激応答性高分子ハイドロゲルの周囲の電解液を交換することにより変化させることもできるが、この他、電気化学反応を用いて変化させることもでき、この場合、pHを電源と制御回路のみで高速制御することが可能であるので、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルをアクチュエータに適用する場合の利便性を考慮すれば、刺激応答性高分子ハイドロゲルはpH応答性高分子ハイドロゲルであること
10 が好ましい。

pH応答性を有する刺激応答性高分子としては、分子内にカルボン酸、スルホン酸等の酸性官能基、あるいは1級アミン、2級アミン、3級アミン等の塩基性官能基を有する高分子を挙げることができる。

具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルピリジン、
20 ビニルアニリン、ビニルイミダゾール、アミノエチルアクリレート、メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、エチルアミノエチルアクリレート、エチルメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
25 アミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチルメタクリレー

ト、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチルアミノエチルメタクリレート、エチルメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノプロピルアクリレート、メチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、エチルアミノプロピルアクリレート、エチルメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、アミノプロピルメタクリレート、メチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、エチルアミノプロピルメタクリレート、エチルメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等の単量体を重合して得られる重合体を挙げる
5
10
ことができる。

また必要に応じて、これらの分子内、あるいは分子間で架橋を
15
施した高分子や、これらの単量体と他の単量体との共重合体、または他の高分子との混合物を使用することができる。

上記刺激応答性高分子ハイドロゲルに含有させる非水溶性高分子については、公知の高分子材料を用いることができる。例えば、分子量を適宜選定して重合させたポリメタクリル酸メチル、
20
ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは単独でも、複数種の混合でも用いることが可能である。

また、非水溶性高分子としては架橋点がないものを適用すると、応力分散しやすくすることができ、高い補強効果が得られることから、架橋点を有さない高分子を適用することが好ましい。

25
さらに、非水溶性高分子が刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用温度下において、ゴム状態であれば、応力分散しやすく、高い

補強効果が得られるようになることから、非水溶性高分子のガラス転移温度 T_g は、刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用温度未満であることが好ましい。

すなわち、常温付近において使用することとするならば、非水溶性高分子のガラス転移温度 T_g は 20°C 未満であることが好ましい。

非水溶性高分子の含有量については、特に制約されるものではなく、含有量を多くするほど高い補強効果が得られるが、同時にハイドロゲルとしての膨潤度や、刺激応答によるゲルの体積変化は小さくなる。

すなわち、使用する用途に応じて非水溶性高分子の含有量を調節することにより、刺激応答性高分子ハイドロゲルの破断強度、膨潤度、及び体積変化を調整することができる。

特に、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルを、生体骨格筋同様の伸縮動作をするアクチュエータに適用する場合、非水溶性高分子の含有量は以下のとおりである。刺激応答性高分子を構成する単量体が刺激応答性官能基を有する単量体のみである場合は、非水溶性高分子の含有量を、刺激応答性高分子もしくは刺激応答性官能基を有する単量体との体積比で $100:5 \sim 100:100$ とすることが好ましく、 $100:10 \sim 100:60$ がより好ましい。また、刺激応答性高分子を構成する単量体が刺激応答性官能基を有する単量体と他の共重合可能な刺激応答性官能基を有しない単量体とである場合は、非水溶性高分子の含有量を、刺激応答性官能基を有する単量体との体積比で $100:5 \sim 100:100$ とすることが好ましく、 $100:10 \sim 100:60$ がより好ましい。さらに、刺激応答性高分子を他の高分子と混合

して用いる場合は、刺激応答性高分子を構成する単量体が上記の何れに該当するかにより非水溶性高分子の含有量を決定する。

また、刺激応答性高分子ハイドロゲル中における非水溶性高分子は、種々の態様により含有されているものとすることができ、
5 例えば、微細な粒子が島状に分離した状態となってもよく、ハイドロゲルの分子鎖と、非水溶性高分子の分子鎖が相互に分離しつつ絡みあった状態の、いわゆる相互侵入型網目構造となってもよい。

次に、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルの製造方法について説明する。
10

有機溶媒に非水溶性高分子を溶解した溶液中で、刺激応答性官能基を有する単量体、および架橋剤を重合して非水溶性高分子と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルを作製する。

次に、このオルガノゲルを減圧乾燥、加熱乾燥、加熱減圧乾燥
15 のいずれかの方法で処理し、有機溶媒を除去して乾燥ゲルを得る。次に、この乾燥ゲルに水を膨潤させることにより、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルが得られる。

上述したように、非水溶性高分子の存在下で刺激応答性官能基を有する単量体を架橋、重合させるようにしたことにより、刺激
20 応答性高分子と非水溶性高分子とを混合させる作業を行うことなく、良好な混合状態が得られる。

また、上述した製造方法を適用する場合においては、非水溶性高分子、及び刺激応答性官能基を有する単量体を共存溶解可能な有機溶媒が必要である。

25 このため、有機溶媒、非水溶性高分子、刺激応答性官能基を有する単量体の S_p 値は、同程度であることが好ましく、それぞれ

の S p 値の差が±1 程度であるようにすることが望ましい。

さらに、有機溶媒を減圧乾燥、加熱乾燥、加熱減圧乾燥のいずれかの方法で除去することから、適用する有機溶媒の沸点は 1 5 0℃未満であることが好ましい。

- 5 有機溶媒の沸点が高く、減圧乾燥、加熱乾燥、加熱減圧乾燥のいずれかの方法によっては除去することが困難である場合には、有機溶媒に非水溶性高分子を溶解した溶液中で刺激応答性官能基を有する単量体および架橋剤を重合して非水溶性高分子と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルとし、このオルガノゲルを
- 10 水あるいは水を含む液体混合物中に浸漬して溶媒置換を行うことによっても、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルを作製することができる。

本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルの刺激に対する体積変化は、高分子アクチュエータに利用することができる。

- 15 例えば、電極を刺激応答性高分子ハイドロゲルの内部に埋め込み、適用するハイドロゲルに関しては、陽極側を酸性高分子ハイドロゲル、陰極側を塩基性高分子ハイドロゲルとし、これらが対になるような構成とし、上記電極間に所定の電圧を印加することにより収縮、逆の電圧を印加することにより膨張の動作を行うこ
- 20 とができ、例えばロボットの可動部を駆動するアクチュエータとすることができる。

実施例

- 以下、本発明の刺激応答性高分子ハイドロゲルについて、具体的
- 25 的な実施例を挙げて説明する。

〔実施例 1〕

有機溶媒として、N，N－ジメチルホルムアミド（DMF、S
p 値 12.1）を用意した。

このDMF 5 ml に、刺激応答性官能基を有する単量体として、
アクリル酸（AA、S p 値 12.0）1 ml、架橋剤としてN，
5 N’－メチレンビスアクリルアミド（BIS）0.1 g、重合開
始剤として2，2’－アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）
0.01 g、非水溶性高分子として分子量35万のポリメタクリ
ル酸メチル（PMMA、T g 105℃、S p 値 11.1）0.4
76 g を溶解させ、オルガノゲル前駆体溶液とした。

10 PMMA 0.476 g は、乾燥体積が0.4 ml であり、AA
量1 ml の40％に相当する。

次に、上述のようにして作製したオルガノゲル前駆体溶液を、
内径4 mm、長さ100 mmのガラス管内に注入し、ガラス管両
端をゴム栓にて封じて60℃に加温することにより前駆体溶液
15 のゲル化を行った。

上記ゲル化後、ガラス管からゴム栓を取り外し、ガラス管ごと
オルガノゲルを60℃加熱減圧乾燥してDMFを除去した。得ら
れた乾燥ゲルをイオン交換水中に浸漬して水膨潤させ、さらにイ
オン交換水で繰り返し洗浄することにより、本発明に係る、非水
20 溶性高分子PMMAを含有するpH応答性ポリアクリル酸ハイ
ドロゲル（PAA－PMMA）を得た。

上述のようにして得られた棒状の、非水溶性高分子を含有する
pH応答性ポリアクリル酸 hidroゲル（PAA－PMMA）を、
引張試験機にて破断強度測定した。その結果、引張破断強度は0.
25 8 MPaであった。

また、上記棒状のPAA－PMMA hidroゲルを、50 mN

—NaOH水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ（ L_1 ）を測定し、次に50mN—HCl水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ（ L_2 ）を測定した。このときの、長さの変化率、 $(1 - L_2 / L_1) \times 100$ は、31%であった。

5

〔実施例2〕

有機溶媒として、N，N—ジメチルホルムアミド（DMF、Sp値12.1）を用意した。

このDMF 5mlに、刺激応答性官能基を有する単量体として
10 アクリル酸（AA、Sp値12.0）1ml、架橋剤としてN，
N'—メチレンビスアクリルアミド（BIS）0.1g、重合開始剤として2，2'—アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）
0.01g、非水溶性高分子として分子量23万のポリスチレン
（PS、Tg 78℃、Sp値8.6）0.42gを溶解させ、オ
15 ルガノゲル前駆体溶液とした。

PS 0.42gは乾燥体積が0.4mlであり、AA量1mlの40%に相当する。

次に、上述のようにして作製したオルガノゲル前駆体溶液を内
径4mm、長さ100mmのガラス管内に注入し、ガラス管両端
20 をゴム栓にて封じて60℃に加温することにより、前駆体溶液の
ゲル化を行った。

ゲル化後、ガラス管からゴム栓を取り外し、ガラス管ごとオル
ガノゲルを60℃加熱減圧乾燥してDMFを除去した。得られた
乾燥ゲルをイオン交換水中に浸漬して水膨潤させ、さらにイオン
25 交換水で繰り返し洗浄することにより、非水溶性高分子PSを
含有するpH応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル（PAA—PS）

を得た。

上述のようにして得られた棒状の、非水溶性高分子 P S を含有する p H 応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル (P A A - P S) を、引張試験機にて破断強度測定した。その結果、引張破断強度は 0 .

5 1 M P a であった。

また、上記棒状の P A A - P S ハイドロゲルを、5 0 m N - N a O H 水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ (L 1) を測定し、次に 5 0 m N - H C l 水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ (L 2) を測定した。このときの長さの変化率、
10 (1 - L 2 / L 1) × 1 0 0 は、2 5 % であった。

〔実施例 3〕

有機溶媒として、N, N - ジメチルホルムアミド (D M F、S p 値 1 2 . 1) を用意した。

15 この D M F 5 m l に、刺激応答性官能基を有する単量体としてアクリル酸 (A A、S p 値 1 2 . 0) 1 m l、架橋剤として N, N' - メチレンビスアクリルアミド (B I S) 0 . 1 g、重合開始剤として 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) 0 . 0 1 g、非水溶性高分子として分子量 2 7 万のポリフッ化ビ
20 ニリデン (P V d F、T g - 3 5 °C、S p 値 1 1 . 3) 0 . 7 1 2 g を溶解させ、オルガノゲル前駆体溶液とした。

P V d F 0 . 7 1 2 g は乾燥体積が 0 . 4 m l であり、A A 量 1 m l の 4 0 % に相当する。

次に、上述のようにして作製したオルガノゲル前駆体溶液を、
25 内径 4 m m、長さ 1 0 0 m m のガラス管内に注入し、ガラス管両端をゴム栓にて封じて 6 0 °C に加温することにより、前駆体溶液

のゲル化を行った。

ゲル化後、ガラス管からゴム栓を取り外し、ガラス管ごとオルガノゲルを60℃加熱減圧乾燥してDMFを除去した。得られた乾燥ゲルをイオン交換水中に浸漬して水膨潤させ、さらにイオン交換水で繰り返し洗浄することにより、非水溶性高分子PVdFを含有するpH応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル(PAA-PVdF)を得た。

上述のようにして得られた棒状の非水溶性高分子PVdFを含有するpH応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル(PAA-PVdF)を、引張試験機にて破断強度測定した。その結果、引張破断強度は2.5MPaであった。

また、上記棒状のPAA-PVdFハイドロゲルを、50mN-NaOH水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ(L1)を測定し、次に50mN-HCl水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ(L2)を測定した。このときの長さの変化率、 $(1 - L2/L1) \times 100$ は、34%であった。

〔比較例〕

有機溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF、Sp値12.1)を用意した。

このDMF5mlに、刺激応答性官能基を有する単量体としてアクリル酸(AA、Sp値12.0)1ml、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド(BIS)0.1g、重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.01g溶解させ、オルガノゲル前駆体溶液とした。すなわち、この例においては、非水溶性高分子を含有させなかった。

次に、上述のようにして作製したオルガノゲル前駆体溶液を、内径 4 mm、長さ 100 mm のガラス管内に注入し、ガラス管両端をゴム栓にて封じて 60℃ に加温することにより、前駆体溶液のゲル化を行った。

5 ゲル化後、ガラス管からゴム栓を取り外し、ガラス管ごとオルガノゲルを 60℃ 加熱減圧乾燥して DMF を除去した。得られた乾燥ゲルをイオン交換水中に浸漬して水膨潤させ、さらにイオン交換水で繰り返し洗浄することにより、pH 応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル (PAA) を得た。

10 上述のようにして得られた棒状の pH 応答性ポリアクリル酸ハイドロゲル (PAA) を、引張試験機にて破断強度測定した。その結果、引張破断強度は 0.01 MPa であった。

また、上記棒状の PAA ハイドロゲルを、50 mN-NaOH 水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ (L1) を測定
15 し、次に 50 mN-HCl 水溶液に浸漬して平衡膨潤となった時点で棒長さ (L2) を測定した。このときの長さの変化率、 $(1 - L2/L1) \times 100$ は、45% であった。

上記実施例 1～3 と、比較例との結果から明らかなように、非
20 水溶性高分子を pH 応答性ハイドロゲルに含有させたことにより、引張破断強度の向上が図られた。

また、実施例 1～3 においては、補強剤として非水溶性高分子を適用したことにより、ハイドロゲル中で水和状態とならずに、少量でも高い補強効果が発揮することができ、刺激応答性 (長さ
25 変化率) についても、実用上十分な機能を確保することができた。

また、補強剤である非水溶性高分子のガラス転移温度 T_g に関

し、刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用温度よりも低く選定した実施例 3 においては、使用状態下で、非水溶性高分子をゴム状態とすることができ、ガラス状態である実施例 1、実施例 2 よりも、分子鎖の運動性を高くすることができ、応力分散が図られ、
5 高い補強効果が得られた。

また、有機溶媒と、非水溶性高分子と、刺激応答性官能基を有する単量体の S_p 値について、差を ± 1 以内として同程度であるものに材料選定した実施例 1、実施例 3 においては、実施例 2 よりも刺激応答性高分子と非水溶性高分子との混合状態を良好と
10 することができ、高い補強効果と実用上十分な刺激応答機能の両立が図られた。

また、非水溶性高分子として T_g が刺激応答性ハイドロゲルの使用温度よりも低い材料を選定し、かつ、有機溶媒と、非水溶性高分子と、刺激応答性官能基を有する単量体の S_p 値について、
15 差を ± 1 以内として同程度であるものに材料選定した実施例 3 においては、刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用状態下で、非水溶性高分子をゴム状態とすることができ、分子鎖の運動性を高くすることができ、応答分散が図られることと、刺激応答性高分子と非水溶性高分子との混合状態を良好とすることができるこ
20 とから、極めて高い補強効果と実用上十分な刺激応答性の両立が図られた。

請求の範囲

1. 水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により膨潤度や体積が変化する刺激応答性高分子ハイドロゲルであつて、非水溶性高分子が相分離構造により含有されていることを特徴とする刺激応答性高分子ハイドロゲル。
2. 前記非水溶性高分子が、架橋点を有さない高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の刺激応答性高分子ハイドロゲル。
3. 前記非水溶性高分子のガラス転移温度が、刺激応答性高分子ハイドロゲルの使用温度未満であり、使用温度下において前記非水溶性高分子がゴム状態であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の刺激応答性高分子ハイドロゲル。
4. 前記刺激がpHの変化であり、当該pHの変化に応答して、膨潤度や体積が変化することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の刺激応答性高分子ハイドロゲル。
5. 有機溶媒に、非水溶性高分子を溶解した溶液中で、刺激応答性官能基を有する単量体、及び架橋剤を重合して非水溶性高分子と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルとし、
当該オルガノゲルに対し、減圧乾燥、加熱乾燥、加熱減圧乾燥のいずれかの処理を施して前記有機溶媒を除去して乾燥ゲルとし、
その後、前記乾燥ゲルに水を膨潤させてハイドロゲルを得ることを特徴とする刺激応答性高分子ハイドロゲルの製造方法。
6. 有機溶媒に非水溶性高分子を溶解した溶液中で、刺激応答性官能基を有する単量体、及び架橋剤を重合して非水溶性高分子

と刺激応答性高分子とを含むオルガノゲルとし、当該オルガノゲルを、水あるいは水を含む液体混合物中に浸漬してハイドロゲルを得ることを特徴とする刺激応答性ハイドロゲルの製造方法。

7. 水を吸収し、膨潤することによってゲル化し、刺激により
- 5 膨潤度や体積が変化するものであり、非水溶性高分子が相分離構造により含有されている刺激応答性高分子ハイドロゲルを具備することを特徴とする高分子アクチュエータ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/14, C08F220/06, C08K3/20, C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L101/00-101/14, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-60570 A (Mebioru Kabushiki Kaisha), 10 March, 2005 (10.03.05), Full text (Family: none)	1-7
P, A	JP 2004-536898 A (A.V. Topcheap Institute of Petrochemical Synthesis), 09 December, 2004 (09.12.04), Full text & WO 2002/14260 A	1-7
P, A	JP 2004-131708 A (Rohm and Haas Co.), 30 April, 2004 (30.04.04), Full text & US 2004-30034 A1 & EP 1386959 A1	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-504446 A (Dow Global Technologies Inc.), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text & WO 2002/7791 A & EP 1311620 A1	1-7
A	JP 2003-49088 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-258001 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 11-228850 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 11-189626 A (Unitika Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L101/14, C08F220/06, C08K3/20, C09K3/00											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C08L101/00-101/14, C08K3/00-13/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
P, A	JP 2005-60570 A (メビオール株式会社) 2005. 03. 10, 全文 (ファ ミリーなし)	1-7									
P, A	JP 2004-536898 A (エイ. ブイ. トップチープ インスティテュー ト オブ ペトロケミカル シンセシス) 2004. 12. 09, 全文 & WO 2002/14260 A	1-7									
P, A	JP 2004-131708 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2004. 04. 30, 全文 & US 2004-30034 A1 & EP 1386959 A1	1-7									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献											
国際調査を完了した日 12. 04. 2005		国際調査報告の発送日 26. 4. 2005									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 辰己 雅夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 2941								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-504446 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド) 2004. 02. 12, 全文 & WO 2002/7791 A & EP 1311620 A1	1-7
A	JP 2003-49088 A (富士ゼロックス株式会社) 2003. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-258001 A (富士ゼロックス株式会社) 2002. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-228850 A (富士ゼロックス株式会社) 1999. 08. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-189626 A (ユニチカ株式会社) 1999. 07. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-7